

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Mai 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/040259 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C10B (74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;
Gostritzer Strasse 61-63, 01217 Dresden (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04158
- (22) Internationales Anmeldedatum:
6. November 2002 (06.11.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 55 643.8 8. November 2001 (08.11.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): IPC PROCESS CENTER GMBH [DE/DE]; Grunaer Weg 26, 01277 Dresden (DE). FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, 80636 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRETSCHNEIDER, Frank [DE/DE]; An den Folgen 15, 01465 Liegau-Augustusbad (DE). VAN LOOKEREN, Constant [NL/NL]; N. Houdringelaan 20, NL-3277 BR Bilthoven (NL). NEBELUNG, Manfred [DE/DE]; Prellerstrasse 4, 01309 Dresden (DE). KLEMM, Hagen [DE/DE]; Eigenheimstrasse 18B, 01217 Dresden (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BODY FOR ISOLATING A CONSTITUENT CONTAINED IN A GAS MIXTURE

(54) Bezeichnung: KÖRPER FÜR DIE SEPARATION EINER IN EINEM GASGEMISCH ENTHALTENEN KOMPONENTE

(57) Abstract: The invention concerns a body for isolating a constituent contained in a gas mixture, the gas mixtures may be crude gases containing hydrocarbons such as natural gas, or exhaust gases. The invention is characterized in that the bodies used are designed to enable isolation of constituents of gas mixtures, for long periods of time, with approximately constant efficiency. Therefore, inventive body has, for achieving isolation, active zones in the form of a porous shell. Said bodies having a porous shell can be installed in a device, and, inside a container can be provided at least a bed formed by a supply of said bodies, through which the gas mixture passes to enable isolation of the unwanted constituent. The invention is particularly advantageous for isolating sulphur compounds contained in gas mixtures.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Körper für die Separation einer in einem Gasgemisch enthaltenen Komponente. Dabei kann es sich bei den Gasgemischen beispielsweise um Kohlenwasserstoffe enthaltende Rohgase, wie Erdgas oder auch um Abgas handeln. Gemäß der gestellten Aufgabe sollen mit den erfindungsgemäßen Körpern Komponenten aus Gasgemischen über größere Zeiträume mit annähernd konstanter Leistung separiert werden können. Dabei weist der erfindungsgemäße Körper für die Separation aktive Bereiche, die aus einer porösen Schale gebildet sind, auf. Diese eine poröse Schale aufweisenden Körper können in einer Vorrichtung eingesetzt werden und innerhalb eines Behälters mindestens ein aus einer Schüttung dieser Körper gebildetes Bett vorhanden sein, durch das das Gasgemisch zur Separation der unerwünschten Komponente geführt wird. Die Erfindung ist insbesondere vorteilhaft für die Separation von Schwefelverbindungen aus Gasgemischen geeignet.

WO 03/040259 A2

BEST AVAILABLE COPY

Körper für die Separation einer in einem Gasgemisch
enthaltenen Komponente

Die Erfindung betrifft Körper für die Separation ei-
5 ner in einem Gasgemisch enthaltenen Komponente. Dabei
kann es sich bei den Gasgemischen beispielsweise um
Kohlenwasserstoffe enthaltende Rohgase, wie Erdgas
oder auch um Abgas handeln. So können in solchen Gas-
gemischen enthaltene schädliche Komponenten, wie z.B.
10 Schwefel auch in Form von Verbindungen entfernt wer-
den, um das Gasgemisch bei der weiteren Nutzung und
Verarbeitung frei von negativen Eigenschaften zur
Verfügung zu stellen oder von schädlichen Komponenten
freies Gas an die Umwelt abzugeben.

15 Außerdem können auch Stickstoff oder Stickoxide sepa-
riert werden, um einmal die Verbrennungseignung zu
verbessern oder nahezu stickoxidfreie Abgase an die
Umwelt abzugeben.

20 Des weiteren können auch Phosphor, Halogene oder de-
ren Verbindungen separiert werden.

Für die Separation der unterschiedlichen Komponenten
25 sind eine Vielzahl von Lösungen bekannt, wobei für
die jeweilige zu separierende elementare oder als
chemische Verbindung vorliegende Komponente unter-
schiedliche chemische Reaktionen oder auch physikali-
sche Effekte ausgenutzt werden.

30 In vielen Fällen werden solche Gasgemische mittels
fester Stoffe gereinigt, wobei die Separation durch
Sorption erfolgt. Hierbei spielt die jeweils ausnutz-
bare Oberfläche des verwendeten Stoffes eine Rolle,
35 um eine höhere Separationskapazität zu sichern. Be-
kanntermaßen läßt sich eine Oberflächenvergrößerung

durch die geometrische Gestaltung und insbesondere die spezifische Oberfläche eines Stoffes durch die Porosität beeinflussen.

5 Bekanntermaßen verhalten sich aber Porosität und mechanische Festigkeit genau entgegengesetzt, so dass bezüglich der Porosität Grenzen gesetzt sind. Auch der Verwendung von festigkeitserhöhenden Bindemitteln sind Grenzen gesetzt, da diese die Separationseigen-
10 schaften negativ beeinflussen.

Für die Separation von Komponenten werden bisher entsprechend geeignete Stoffe, überwiegend chemische Verbindungen als Granulat in den verschiedensten
15 Korngrößen eingesetzt und eine günstige Porosität, häufig durch entsprechende Sinterung eingestellt.

Das zu reinigende oder von einer Komponente zu befreiende Gasgemisch wird dann durch ein aus einer
20 Schüttung des Granulates gebildetes Festbett geführt und die jeweilige zu separierende Komponente sorbiert. Das Bett bildet dabei für den Gasstrom eine Drosselstelle, so dass ein von der Korngröße und der Dimensionierung des Bettes beeinflusster Staudruck an
25 der Eintrittseite zu verzeichnen ist. Dies erfordert eine erhöhte Leistung für die Gasförderung. Infolge einer verringerten mechanischen Festigkeit des porös verwendeten Stoffes tritt Abrieb auf, der die Gasströmung behindert und dieser Effekt die Nutzungsdauer eines Bettes stark begrenzen kann, so dass ein
30 Austausch in relativ kurzen Zeitintervallen erforderlich ist.

Bekanntermaßen weist jeder zur Separation geeignete
35 Stoff, im wesentlichen von der nutzbaren Oberfläche und Masse beeinflusst eine begrenzte Separationskapa-

zität und einen Sättigungsbereich auf, so dass eine vollständige Nutzung in der Regel nicht erfolgen kann.

5 Bei der Separation ist es außerdem gewünscht über einen längeren Zeitraum eine annähernd gleichmäßige Separationsleistung zu gewährleisten. Dies bedeutet eine nahezu konstante Menge (Masse) der Komponente pro Zeit zu separieren. Hier weisen bekannte Lösungen jedoch starke Defizite auf, da im Laufe der Nutzung die Separationsleistung reduziert ist und dieser Effekt bereits lange vor Erreichen der Sättigungsgrenze auftritt. Ein Nutzer muss entweder einen verringerten Reinheitsgrad des behandelten Gases oder eine kürzere effektive Nutzungsdauer in Kauf nehmen. Letzteres bedeutet in der Regel, dass der Zyklus Separation - Regeneration in kürzeren Zeiträumen durchgeführt werden muss, was selbstverständlich mit erhöhten Anlagen- und Betriebskosten verbunden ist.

20 Es ist daher Aufgabe der Erfindung eine Lösung vorzuschlagen, mit der Komponenten aus Gasgemischen über größere Zeiträume mit annähernd konstanter Leistung separiert werden können.

25 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit gemäß Anspruch 1 ausgebildeten Körpern gelöst, die in einer Vorrichtung gemäß dem nebengeordneten Anspruch 13 einsetzbar und entsprechend der nebengeordneten Ansprüche 21 bis 30 24 verwendbar sind.

Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen können mit den in den untergeordneten Ansprüchen genannten Merkmalen erreicht werden.

35 Erfindungsgemäß sollen Körper für die Separation be-

stimmter Komponenten aus Gasgemischen eingesetzt werden, deren für die Separation aktiver Bereich in Form einer porösen Schale ausgebildet ist.

5 Diese Schale kann mindestens einen Hohlraum oder mindestens einen für die Separation nicht aktiven Kern allseitig umschließen, so dass ein geschlossener Körper gebildet wird. Dabei sollen unter den Begriff Hohlraum nicht die einzelnen Poren fallen.

10 Dieser Körper ist besonders bevorzugt sphärisch gekrümmt und kann so auch als Hohlkugel ausgebildet sein. Dabei ist eine solche Kugelform nicht nur wegen der Kugelgeometrie mit großer Oberfläche vorteilhaft,
15 sondern bietet auch strömungstechnisch günstige Verhältnisse, wenn ein Gasgemisch bei der Separation durch ein aus solchen Körpern gebildetes Bett geführt wird, da ein entsprechend reduzierter Staudruck an der Eintrittseite eines solchen Bettes erreicht werden kann.
20

Neben diesen Eigenschaften kann auch formbedingt eine erhöhte mechanische Festigkeit bei geringerer Masse erreicht werden.

25 Die erfindungsgemäßen Körper können ggf. auch Hohlzylinder sein.

30 In überraschender Weise kann die Schalenform mit entsprechend begrenzter Dicke, bis maximal 5mm, bevorzugt kleiner 2 mm auch eine fast konstante Separationsleistung über einen großen nutzbaren Zeitraum sichern, wobei dies zumindest bis in die Nähe der Sättigungsgrenze gewährleistet ist. Dadurch können die
35 Separationsqualität verbessert, demzufolge auch der Reinheitsgrad des behandelten Gases konstant gehalten

und außerdem die Betriebskosten reduziert werden.

5 Eine Nutzung der erfindungsgemäßen Körper für die Separation kann zumindest bis zu einer Beladung erfolgen, die in der Nähe der Sättigungsgrenze liegt, ohne dass die Gasreinheit wesentlich beeinflusst wird.

10 Körper in Kugelform können auf an sich bekannte Art und Weise hergestellt werden. Dabei wird ein Pulver, das im wesentlichen aus einem für die jeweilige zu separierende Komponente geeigneten Stoff besteht als Dispersion/Suspension auf einen kugelförmigen Kern aufgebracht und nach einem Trocknen einer Sinterung unterzogen. Der Kern kann aus einem für die Separation
15 inaktiven Material bestehen, wobei jedoch das thermische Verhalten dieses Stoffes unter Berücksichtigung der Wärmeausdehnung und Schwindung beim Sintern beachtet werden sollte, um Rissbildungen der Schale möglichst zu vermeiden. Der Kern kann auch aus
20 einem organischen Material, z.B. vorgeschäumtes Polystyrol bestehen, das bei Temperaturen unterhalb 700 ° C sicher ausgetrieben werden kann, so dass in diesen Fällen die Körper als Hohlkugeln vorliegen.

25 Bei Körpern in Kugelform sollte das Verhältnis Außendurchmesser zu Schalendicke im Bereich 2 zu 1 bis 10 zu 1 liegen, wobei die kleineren Verhältnisse bei kleinen Außendurchmessern der Körper zu bevorzugen sind. Die Schalendicke sollte möglichst nicht grösser
30 als 3 mm sein, wobei eine Obergrenze von 8 mm nicht überschritten werden sollte.

35 Die mechanische Festigkeit und Porosität der Schale kann durch das verwendete Pulver, insbesondere dessen Korngröße, ggf. mit Zusätzen die in der Schale verbleiben und die Sinterbedingungen, beeinflusst wer-

den. Dabei sollte die Sinterung so durchgeführt werden, dass eine gerade ausreichende mechanische Festigkeit mit möglichst hoher Porosität erreicht werden.

5

Die äußeren Abmessungen (Außendurchmesser) und die Masse der erfindungsgemäßen Körper können, die jeweilige Applikation berücksichtigend variiert werden, wobei die Porosität konstant gehalten werden kann.

10

Dem Pulver können an sich bekannte Sinterhilfsmittel, z.B. SiO_2 zugegeben werden. Dabei sollte der Anteil von SiO_2 kleiner 10 Masse-%, bevorzugt kleiner 5 Masse-% sein.

15

Die Schale kann aus verschiedenen Stoffen gebildet werden. Sie kann aus Metalloxiden oder Metalloxidgemischen gebildet werden, wobei Oxide II-wertiger Metalle bevorzugt sind. So kann beispielsweise für die Separation von Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff mit Oxiden II-wertiger Metalle (z.B. Cu, Fe, Co, Ni, Zn) durch chemische Umwandlung aus einem Gasgemisch, wie beispielsweise Erdgas separiert werden.

20

25

So reagieren beispielsweise ZnO mit H_2S zu ZnS und H_2O . Dabei ist ZnS chemisch stabiler als H_2S und kann in fester Form am Körper gehalten werden.

30

Bei einer in bestimmten Zeitabständen, möglichst vor Erreichen der Sättigungsgrenze durchzuführenden Regeneration kann ZnS mit H_2O zu Schwefelsäure reagieren, wobei sich gleichzeitig wieder ZnO in der Schale bildet, das für eine neue Separation genutzt werden kann.

35

Insbesondere für die Separation von H_2S , der in höhe-

ren Konzentrationen in einem Gasgemisch enthalten ist, können neben Körpern, deren Schale im Wesentlichen aus ZnO gebildet ist, auch Körper aus Al_2O_3 als Katalysator eingesetzt werden. Dabei kann das Al_2O_3 ebenfalls die Schale eines solchen Körpers bilden. Mit diesen Katalysatoren und den ZnO -Körpern kann dann der sogenannte Claus-Prozess durchgeführt werden, bei dem SO_2 und $2\text{H}_2\text{S}$ katalytisch zu 3S und $2\text{H}_2\text{O}$ reagieren.

Für die Separation von Schwefelverbindungen können auch bestimmte an sich ebenfalls bekannte Zeolithe eingesetzt werden.

Zeolithe, wie sie beispielsweise in US 6,197,092 bezeichnet sind, können als sogenannte Molekularsiebe auch für die Separation von Stickstoff eingesetzt werden, wobei dies vorteilhaft mittels eines dort ebenfalls erwähnten Druck-Wechsel-Adsorptions-Prozesses (Pressure-Swing-Adsorption - PSA) erfolgen kann.

Auch Phosphor, Halogene oder deren Verbindungen können mit solchen Molekularsieben separiert werden.

Sollen Stickoxide, beispielsweise aus einem Abgasstrom separiert werden kann als Schalenmaterial BaCO_3 eingesetzt werden, das mit NO_2 zu BaO reagiert. Auch hier ist eine Regeneration möglich. Dabei wird das gebildete BaO erwärmt (T ca. 450°C) und es kann mit Kohlenstoffverbindungen (z.B. CO_2) wieder BaCO_3 gebildet werden.

Für die Separation anderer Elemente oder Verbindungen können aber auch andere Carbonate eingesetzt werden.

Da bei der Regeneration bzw. auch bei der Separation
überwiegend bei erhöhten Temperaturen gearbeitet
wird, wirkt sich die verringerte Masse der im wesent-
lichen aus den Schalen gebildeten erfindungsgemäßen
5 Körper durch Reduzierung der erforderlichen Wärmee-
nergie günstig aus. Selbstverständlich ist auch der
erforderliche Materialeinsatz des für die Separation
benutzten Stoffes kleiner. Dabei wird mit geringerer
Stoffmasse annähernd die gleiche Menge des jeweiligen
10 Stoffes aus dem Gasgemisch aufgenommen und kann sepa-
riert werden.

Die erfindungsgemäßen Körper können aber auch zur Ga-
strocknung eingesetzt werden und z.B. Wasser oder
15 Wasserdampf einem Gas/Gasgemisch entziehen.

Die erfindungsgemäßen Körper können in Vorrichtungen
eingesetzt werden, bei denen in Behältern durch die
ein Gasgemisch für die Separation geführt wird, min-
destens ein aus einer Schüttung der Körper als soge-
20 nanntes Festbett ausgebildet ist. Die Körper können
aber auch, insbesondere wegen ihrer erhöhten Festig-
keit bei gleicher Porosität, ein Wirbel- oder Fluid-
bett bilden, wobei das Gasgemisch mit einem erhöhten
25 Volumenstrom eingesetzt wird. Ein solches Bett kann
auch durch durch infolge von Gravitations- oder me-
chanischen Kräften bewegten Körpern gebildet werden.
Die Körper können dabei kontinuierlich dem für die
Separation aktiven Bereich eines solchen Bettes zuge-
30 führt, mit der zu separierenden Komponente beladenene
Körper aus dem Bett abgeführt, einer Regeneration zu-
und im Kreislauf rückgeführt werden.

Dabei strömt das Gasgemisch zur Separation durch die-
35 ses Bett und es wird dort durch chemische und/oder
physikalische Effekte eine Komponente gehalten, so

dass aus diesem Bett oder einer Kaskade mehrerer solcher Betten austretendes Gas weitestgehend von dieser Komponente frei ist.

5 Wird die Sättigungsgrenze der Körper im Bett bzw. den Betten für die jeweilige zu separierende Komponente fast erreicht, ist die Durchführung einer Regeneration erforderlich. Dies kann durch Wärmezufuhr, also Beheizung der Betten bzw. der gesamten Behälter erreicht werden. Insbesondere bei gebildetem ZnS kann 10 die Regeneration auch durch eine Zufuhr von Wasser erfolgen. Dabei kann Wasserdampf oder auch Wasserdampf enthaltendes Fluid durch das Bett geführt werden, um die Rückbildung von ZnS zu ZnO auszulösen.

15 Um eine kontinuierliche Gasreinigung/Separation durchführen zu können, ist es vorteilhaft mindestens zwei solcher Behältnisse in gleicher Ausführung parallel zueinander anzuordnen und alternierend zu betreiben. Demzufolge wird in einem der Behältnisse eine Gasreinigung/Separation durchgeführt, währenddessen 20 im anderen die Regeneration der Körper erfolgt. Dabei sollte zumindest die für die Regeneration erforderliche Zeit kleiner als die Zeit bei der ein signifikanter Abfall der Separationsleistung mit verringerter Beladung pro Zeit im jeweils anderen Behälter auftritt, sein. Der Gasstrom kann so durch entsprechendes Schalten von Ventilen durch den jeweiligen Behälter geführt und so eine gleiche Reinheit des 25 austretenden Gasstromes bezüglich der entsprechenden Komponente erreicht werden.

30 Das Umschalten von einem auf den anderen Behälter kann zeitgesteuert aber auch geregelt erfolgen, wobei 35 im letztgenannten Fall im austretenden Gasstrom die Konzentration der entsprechenden Komponente bestimmt

und bei Überschreiten eines Grenzwertes das Umschalten des Gasstromes in einen anderen Behälter initiiert wird.

5 Die Körper, die als Schüttung das eine oder mehrere
Betten bilden, können in jeweils einem Bett zumindest
annähernd gleiche Aussenabmessungen/Aussendurchmesser
aufweisen. In mehreren eine Kaskade bildenden Betten
10 können Körper mit unterschiedlichen Abmassen eingesetzt
sein und es besteht die Möglichkeit in einem Bett Körper
mit unterschiedlichen Aussenabmessungen/Aussendurchmessern
einzusetzen.

15 In jedem Fall sollten die Strömungsbedingungen des
Gasgemisches beim Durchströmen jedoch so beeinflusst
werden, dass der Druckabfall möglichst klein gehalten
wird und trotzdem eine für die Separation ausreichende
Kontakt- bzw. Verweilzeit in den Betten gegeben
ist.

20 Die erfindungsgemäßen Körper sollten in den Betten,
unter Verzicht auf Bindemittel, als lose Schüttung
vorliegen.

25 Vorteilhaft kann in den Betten auch ein katalytisch
wirkender Stoff zusätzlich vorhanden sein, mit dem
die Separation erleichtert, ermöglicht und ggf. die
erforderliche Reaktionszeit bzw. zugeführte Energie
reduziert werden kann.

30 Ein solcher katalytisch wirkender Stoff, beispielsweise
Platin kann auch an der Oberfläche solcher Körper
vorhanden oder ein solcher Körper damit dotiert
sein.

35 So kann beispielsweise Stickstoffmonoxid katalytisch

zu Stickstoffdioxid oxidiert und Stickstoffdioxid durch chemische Reaktion mit BaCO_3 aus einem Abgas separiert werden.

5 Nachfolgend soll die Erfindung beispielhaft erläutert werden.

Dabei zeigen:

- 10 Figur 1 ein Diagramm des zeitlichen Verlaufs der Separationsleistung eines Vergleichsbeispiels und
- Figur 2 ein Diagramm des zeitlichen Verlaufs der Separationsleistung der mit erfindungsgemä-
- 15 ßen Körpern ermittelt wurde.

Insbesondere die kontinuierliche Separationsleistung, die mit erfindungsgemäßen Körpern für die Separation von Schwefelwasserstoff aus einem Gas-

20 gemisch erreichbar ist, soll gegenüber an sich vergleichbaren Körpern nachgewiesen werden.

Dabei wurden einmal Vollkugeln, als Vergleichs-

beispiel und zum anderen Hohlkugeln, als erfindungs-

25 gemäße Körper hergestellt.

In beiden Fällen wurde ZnO mit 2 Masse-% SiO_2 zu Kugeln verarbeitet. Die Vergleichskugeln wiesen einen Aussendurchmesser zwischen 2,3 und 2,4 mm und die

30 erfindungsgemäßen Hohlkugeln einen Aussendurchmesser von ca. 2,9 mm auf. Der Innendurchmesser der erfindungsgemäßen Hohlkugeln lag bei ca. 1 mm, so dass die separationsaktive Schale eine Dicke von ca. 0,9 mm aufwies. Beide Arten von Körpern wurden unter glei-

35 chen Bedingungen hergestellt, was insbesondere die verwendeten Ausgangspulver und das Sintern betrifft.

Demzufolge konnte eine gleiche Porosität von ca. 78 %
eingestellt werden. Die Schüttdichte lag bei den
Vergleichskörpern bei 0,85 g/ml und bei den erfin-
dungsgemäßen Körpern bei 0,79 g/ml. Die spezifische
5 Bruchfestigkeit der erfindungsgemäßen Hohlkörper lag
bei 2,9 MPa, wohingegen die Vollkugeln lediglich 1,99
MPa erreichten. Die spezifische Oberfläche der Ver-
gleichskörper betrug 41,7 m²/g und die der erfin-
dungsgemäßen Körper 48,6 m²/g.

10

In beiden Fällen wurde eine Schüttung solcher Körper
mit einer Gesamtmasse von 870 g Vergleich und 1.140 g
(Erfindung) einer Schwefelwasserstoff enthaltenden
Stickstoffatmosphäre ausgesetzt. Dabei wurden konti-
15 nuierlich bei einem Druck von einem bar über Atmo-
sphärendruck Volumenströme von 17,0 ml/min Stickstoff
und 7,0 ml/min Schwefelwasserstoff zugeführt.

Die Temperatur wurde konstant auf 400 °C gehalten.
20 Die Beladung wurde über die Zeit in mg gemessen.

Dabei konnte nach einer versuchsbedingten Einlaufpha-
se ein wesentlich konstanterer Anstieg der Masse an
der aus erfindungsgemäßen Körpern gebildeten Schüt-
25 tung festgestellt werden.

Im Gegensatz fällt der Anstieg der die Separation von
Schwefelwasserstoff aus dem Gasgemisch representie-
renden Massezunahme, zumindest nach Erreichen von ca.
30 50 % der maximalen Separationskapazität, also vor Er-
reichen der Sättigungsgrenze bei den vollen Ver-
gleichskörpern deutlich geringer aus. Daraus resul-
tiert, dass nach einer gewissen Zeit deutlich weni-
ger Schwefelwasserstoff separiert und chemisch in ZnS
35 umgewandelt werden kann, als dies mit den erfindungs-
gemäßen hohlen kugelförmigen Körpern möglich ist.

Bei beiden Untersuchungen konnte eine Gesamtmasse von 332 g/l Schwefelwasserstoff separiert werden. Dabei konnte diese Masse mit dem erfindungsgemäßen Beispiel bereits nach 38 min erreicht werden, wohingegen bei den Vergleichskörpern 57 min erforderlich waren, was auch eine erhöhte Separationswirkung nachweist, also aus einem Gasgemisch nicht nur schneller sondern auch eine größere Menge Schwefelwasserstoff separiert werden kann und eine höhere Reinheit eines so behandelten Gasgemisches zu verzeichnen ist.

Vergleicht man nun den zeitlichen Verlauf der Schwefelwasserstoffaufnahme an den Vergleichskörpern und den erfindungsgemäßen Körpern bis zum Erreichen von 50 % als $v_1=10,3$ mg/g*min beim Vergleichsbeispiel und $v_1= 11,9$ mg/g*min beim erfindungsgemäßen Beispiel und nach Erreichen dieser 50 % bis hin zur Sättigung $v_2=5,1$ mg/g*min (Vergleich) und $v_2=10,5$ mg/g*min (Erfindung), so ergibt das Verhältnis v_2/v_1 für die Vergleichskörper 0,5 und die erfindungsgemäßen Körper einen Wert von 0,88, was das gleichmäßigere Separationsverhalten weiter belegt.

Es kann also gleichmäßiger und näher bis an die Sättigungsgrenze separiert werden, ohne den Reinheitsgrad des behandelten Gasgemisches deutlich zu verschlechtern.

Patentansprüche

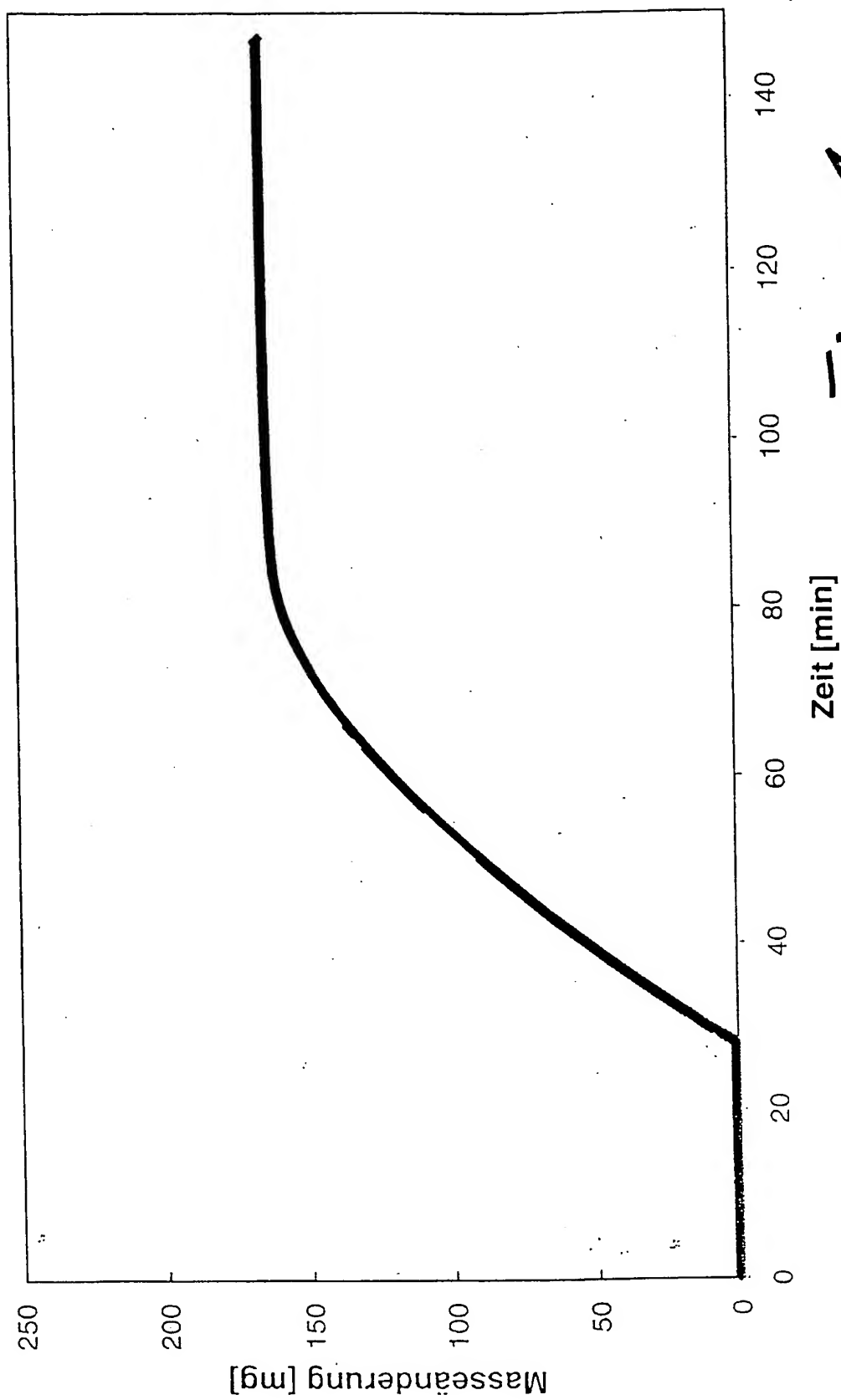
1. Körper für die Separation einer in einem Gasge-
misch enthaltenen Komponente,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass der für die Separation aktive Bereich des
Körpers aus einer porösen Schale gebildet ist.
2. Körper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass die Schale mindestens einen Hohlraum oder
10 mindestens einen für die Separation inaktiven
Kern allseitig umschließt.
3. Körper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die äußere Oberfläche des Körpers
sphärisch gekrümmt ist.
- 15 4. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass die Schale aus einem Metal-
loxid, einem Metalloxidgemisch gebildet ist oder
ein solches Metalloxid enthalten ist.
5. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
20 gekennzeichnet, dass die Schale aus einem Carbo-
nat gebildet ist oder ein solches Carbonat ent-
halten ist.
6. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass die Schale ein Molekular-
25 sieb bildet.
7. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 6,
dadurch gekennzeichnet dass die Schale aus einem
Zeolith gebildet ist oder ein Zeolith enthalten
ist.
- 30 8. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, dass die Schale eine maximale

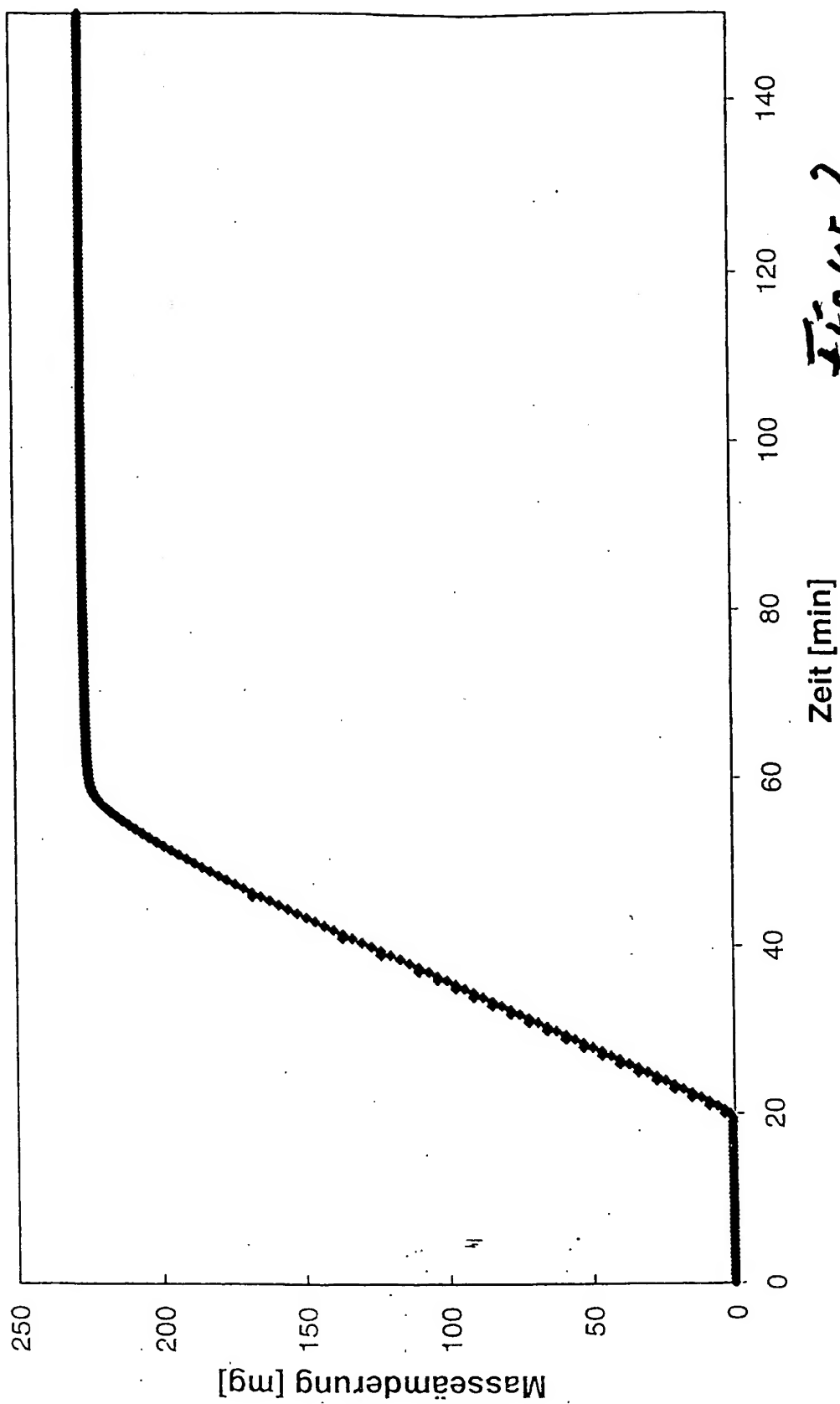
Dicke von 8 mm aufweist.

9. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schale aus ZnO gebildet ist oder zumindest ZnO enthält.
- 5 10. Körper nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich bis zu 10 Masse-% SiO₂ enthalten sind.
- 10 11. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schale aus BaCO₃ gebildet ist oder BaCO₃ enthält.
- 15 12. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Aussendurchmesser im Bereich zwischen 1 bis 15 mm aufweist.
- 20 13. Vorrichtung zur Separation einer in einem Gasgemisch enthaltenen Komponente unter Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Behälter mindestens ein aus einer Schüttung von Körpern gebildetes Bett, durch das das Gasgemisch zur Separation geführt ist, vorhanden ist.
- 25 14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Behälter parallel zueinander angeordnet und das Gasgemisch alternierend durch jeweils mindestens einen der Behälter geführt ist.
- 30 15. Vorrichtung zur Separation einer in einem Gasgemisch enthaltenen Komponente unter Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Körper ein Wirbel-, Fluid- oder bewegtes Bett, durch das das Gasgemisch geführt ist, bilden.

- 5 16. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass zur Regeneration der Körper alternierend zum Gasgemisch ein Wasser enthaltendes Fluid durch das/die Bett(en) eines Behälters geführt ist.
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Behälter mehrere aus Körpern gebildete Betten vorhanden sind.
- 10 18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass in den Betten Körper mit unterschiedlichen Aussendurchmessern vorhanden sind.
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das/die Bett(en) beheizbar ist/sind.
- 15 20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass in dem/den Bett(en) ein katalytisch wirkender Stoff vorhanden ist.
21. Vorrichtung nach Anspruch 20, der katalytisch wirkende Stoff auf der Oberfläche von im/in Bett(en) enthaltenen Körpern aufgebracht ist.
- 20 22. Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Reinigung von Kohlenwasserstoffe enthaltenden Rohgasen.
- 25 23. Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Separation von Schwefelverbindungen.
24. Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Separation von Stickstoff oder Stickoxiden.
- 30

25. Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12 in einem Druck-Wechsel-Adsorptions-Prozess.

*Figur 1*



Figur 2

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Mai 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/040259 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 20/04,
20/06, 20/28, 20/32, B01D 53/02, 53/047

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04158

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. November 2002 (06.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 55 643.8 8. November 2001 (08.11.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): IPC PROCESS CENTER GMBH [DE/DE];
Grunaer Weg 26, 01277 Dresden (DE). FRAUN-
HOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG
DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE];
Leonrodstrasse 54, 80636 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRETSCHNEIDER,
Frank [DE/DE]; An den Folgen 15, 01465 Liegau-Au-
gustusbad (DE). VAN LOOKEREN, Constant [NL/NL];
N. Houdringelaan 20, NL-3277 BR Bilthoven (NL).
NEBELUNG, Manfred [DE/DE]; Prellerstrasse 4, 01309
Dresden (DE). KLEMM, Hagen [DE/DE]; Eigenheim-
strasse 18B, 01217 Dresden (DE).

(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;
Gostritzer Strasse 61-63, 01217 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 24. Juli 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BODY FOR ISOLATING A CONSTITUENT CONTAINED IN A GAS MIXTURE

(54) Bezeichnung: KÖRPER FÜR DIE SEPARATION EINER IN EINEM GASGEMISCH ENTHALTENEN KOMPONENTE

(57) Abstract: The invention concerns a body for isolating a constituent contained in a gas mixture, the gas mixtures may be crude gases containing hydrocarbons such as natural gas, or exhaust gases. The invention is characterized in that the bodies used are designed to enable isolation of constituents of gas mixtures, for long periods of time, with approximately constant efficiency. Therefore, inventive body has, for achieving isolation, active zones in the form of a porous shell. Said bodies having a porous shell can be installed in a device, and, inside a container can be provided at least a bed formed by a supply of said bodies, through which the gas mixture passes to enable isolation of the unwanted constituent. The invention is particularly advantageous for isolating sulphur compounds contained in gas mixtures.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Körper für die Separation einer in einem Gasgemisch enthaltenen Komponente. Dabei kann es sich bei den Gasgemischen beispielsweise um Kohlenwasserstoffe enthaltende Rohgase, wie Erdgas oder auch um Abgas handeln. Gemäß der gestellten Aufgabe sollen mit den erfindungsgemäßen Körpern Komponenten aus Gasgemischen über größere Zeiträume mit annähernd konstanter Leistung separiert werden können. Dabei weist der erfindungsgemäße Körper für die Separation aktive Bereiche, die aus einer porösen Schale gebildet sind, auf. Diese eine poröse Schale aufweisenden Körper können in einer Vorrichtung eingesetzt werden und innerhalb eines Behälters mindestens ein aus einer Schüttung dieser Körper gebildetes Bett vorhanden sein, durch das das Gasgemisch zur Separation der unerwünschten Komponente geführt wird. Die Erfindung ist insbesondere vorteilhaft für die Separation von Schwefelverbindungen aus Gasgemischen geeignet.

WO 03/040259 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 02/04158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J20/04 B01J20/06 B01J20/28 B01J20/32 B01D53/02
B01D53/047

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 080 771 A (BOC GROUP INC) 7 March 2001 (2001-03-07) the whole document	1-4, 6-9, 12-15, 17, 19, 24, 25
X	US 4 793 980 A (L. B. TOROBIN) 27 December 1988 (1988-12-27) the whole document	1-4, 8, 12, 13, 15, 20-24
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 07, 31 July 1997 (1997-07-31) & JP 09 075667 A (SANGYO SHINKO KK; OSAKA SEITETSU KK), 25 March 1997 (1997-03-25) abstract	1-3, 6, 7, 13

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 May 2003

Date of mailing of the international search report

27/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 02/04158

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 794 993 A (AIR LIQUIDE) 22 December 2000 (2000-12-22) the whole document ----	1-3,6-8, 12,13, 22-25
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200135 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 2001-331336 XP002236551 & JP 2001 009271 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 16 January 2001 (2001-01-16) abstract ----	5,11
A	US 6 150 300 A (P KHARE GYANESH) 21 November 2000 (2000-11-21) the whole document -----	9,10,22, 23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/DE 02/04158

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1080771	A	07-03-2001	US 6284021 B1	04-09-2001
			AU 5500100 A	15-03-2001
			EP 1080771 A1	07-03-2001
			JP 2001113115 A	24-04-2001
US 4793980	A	27-12-1988	US 4548196 A	22-10-1985
			CA 1200355 A1	11-02-1986
			US 5212143 A	18-05-1993
			US 5225123 A	06-07-1993
			US 4671909 A	09-06-1987
			US 4777154 A	11-10-1988
			US 5397759 A	14-03-1995
			CA 1149170 A1	05-07-1983
			CA 1150017 A1	19-07-1983
			CA 1126033 A1	22-06-1982
			CA 1135466 A1	16-11-1982
			CA 1150055 A2	19-07-1983
			CA 1171284 A2	24-07-1984
			CA 1169211 A2	19-06-1984
			DE 2950447 T0	15-01-1981
			DE 2954563 C2	20-09-1990
			EP 0016818 A1	15-10-1980
			EP 0015293 A1	17-09-1980
			EP 0018410 A1	12-11-1980
			EP 0020530 A1	07-01-1981
			EP 0080078 A2	01-06-1983
			EP 0226738 A1	01-07-1987
			GB 2048847 A ,B	17-12-1980
			GB 2042963 A ,B	01-10-1980
			GB 2050345 A ,B	07-01-1981
			GB 2042071 A ,B	17-09-1980
			GB 2082190 A ,B	03-03-1982
			GB 2083099 A ,B	17-03-1982
			GB 2081877 A ,B	24-02-1982
			GB 2112769 A ,B	27-07-1983
			GB 2113668 A ,B	10-08-1983
			GB 2112923 A ,B	27-07-1983
			GB 2111971 A ,B	13-07-1983
			JP 1758451 C	20-05-1993
			JP 3115130 A	16-05-1991
			JP 4046910 B	31-07-1992
			JP 1657967 C	21-04-1992
			JP 2258650 A	19-10-1990
			JP 3024413 B	03-04-1991
			JP 55500614 T	04-09-1980
			JP 62053221 B	09-11-1987
			WO 8000438 A1	20-03-1980
			WO 8000426 A1	20-03-1980
			WO 8000439 A1	20-03-1980
			WO 8000695 A1	17-04-1980
			US 4303061 A	01-12-1981
			US 4303432 A	01-12-1981
			US 4303433 A	01-12-1981
			US 4637990 A	20-01-1987
JP 09075667	A	25-03-1997	WO 9710051 A1	20-03-1997
FR 2794993	A	22-12-2000	FR 2794993 A1	22-12-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/DE 02/04158

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001009271	A	16-01-2001	NONE	
US 6150300	A	21-11-2000	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/04158

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	B01J20/04	B01J20/06 B01J20/28 B01J20/32 B01D53/02 B01D53/047
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 B01J B01D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 080 771 A (BOC GROUP INC) 7. März 2001 (2001-03-07) das ganze Dokument	1-4, 6-9, 12-15, 17, 19, 24, 25
X	US 4 793 980 A (L. B. TOROBIN) 27. Dezember 1988 (1988-12-27) das ganze Dokument	1-4, 8, 12, 13, 15, 20-24
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 07, 31. Juli 1997 (1997-07-31) & JP 09 075667 A (SANGYO SHINKO KK; OSAKA SEITETSU KK), 25. März 1997 (1997-03-25) Zusammenfassung	1-3, 6, 7, 13
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. Mai 2003		27/05/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Hilgenga, K

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 794 993 A (AIR LIQUIDE) 22. Dezember 2000 (2000-12-22) das ganze Dokument ----	1-3, 6-8, 12, 13, 22-25
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200135 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 2001-331336 XP002236551 & JP 2001 009271 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 16. Januar 2001 (2001-01-16) Zusammenfassung -----	5, 11
A	US 6 150 300 A (P KHARE GYANESH) 21. November 2000 (2000-11-21) das ganze Dokument -----	9, 10, 22, 23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/04158

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1080771	A	07-03-2001	US 6284021 B1	04-09-2001
			AU 5500100 A	15-03-2001
			EP 1080771 A1	07-03-2001
			JP 2001113115 A	24-04-2001
US 4793980	A	27-12-1988	US 4548196 A	22-10-1985
			CA 1200355 A1	11-02-1986
			US 5212143 A	18-05-1993
			US 5225123 A	06-07-1993
			US 4671909 A	09-06-1987
			US 4777154 A	11-10-1988
			US 5397759 A	14-03-1995
			CA 1149170 A1	05-07-1983
			CA 1150017 A1	19-07-1983
			CA 1126033 A1	22-06-1982
			CA 1135466 A1	16-11-1982
			CA 1150055 A2	19-07-1983
			CA 1171284 A2	24-07-1984
			CA 1169211 A2	19-06-1984
			DE 2950447 T0	15-01-1981
			DE 2954563 C2	20-09-1990
			EP 0016818 A1	15-10-1980
			EP 0015293 A1	17-09-1980
			EP 0018410 A1	12-11-1980
			EP 0020530 A1	07-01-1981
			EP 0080078 A2	01-06-1983
			EP 0226738 A1	01-07-1987
			GB 2048847 A ,B	17-12-1980
			GB 2042963 A ,B	01-10-1980
			GB 2050345 A ,B	07-01-1981
			GB 2042071 A ,B	17-09-1980
			GB 2082190 A ,B	03-03-1982
			GB 2083099 A ,B	17-03-1982
			GB 2081877 A ,B	24-02-1982
			GB 2112769 A ,B	27-07-1983
			GB 2113668 A ,B	10-08-1983
			GB 2112923 A ,B	27-07-1983
			GB 2111971 A ,B	13-07-1983
			JP 1758451 C	20-05-1993
			JP 3115130 A	16-05-1991
			JP 4046910 B	31-07-1992
			JP 1657967 C	21-04-1992
			JP 2258650 A	19-10-1990
			JP 3024413 B	03-04-1991
			JP 55500614 T	04-09-1980
			JP 62053221 B	09-11-1987
			WO 8000438 A1	20-03-1980
			WO 8000426 A1	20-03-1980
			WO 8000439 A1	20-03-1980
			WO 8000695 A1	17-04-1980
			US 4303061 A	01-12-1981
			US 4303432 A	01-12-1981
			US 4303433 A	01-12-1981
			US 4637990 A	20-01-1987
JP 09075667	A	25-03-1997	WO 9710051 A1	20-03-1997
FR 2794993	A	22-12-2000	FR 2794993 A1	22-12-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/04158

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2001009271 A	16-01-2001	KEINE	
US 6150300 A	21-11-2000	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.